



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

09.12.2003

10/538892  
PCT/EP 03/50956

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

REC'D 23 FEB 2004

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

02406118.6

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**R C van Dijk**



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02406118.6  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 19.12.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Gelbe Phthalimidyl-Azofarbstoffe aus 3-Cyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonen und  
halogenierten 4-Amino-N-alkylphthalimiden

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK

Phthalimidyl-Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

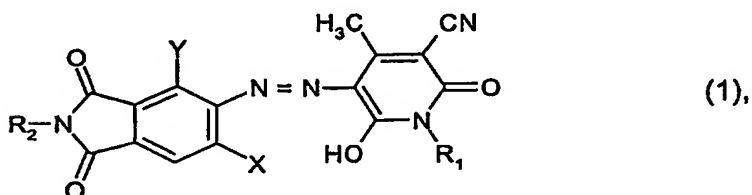
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dispersionsfarbstoffe mit einer N-Alkyl-phthalimid-Diazokomponente und einer Pyridon-Kupplungskomponente, Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

Dispersionsazofarbstoffe mit einer N-Alkyl-phthalimid-Diazokomponente und einer Pyridon-Kupplungskomponente sind seit langem bekannt und werden zum Färben von hydrophoben Fasermaterialien verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die mit den zur Zeit bekannten Farbstoffen erhaltenen Färbungen oder Drucke nicht in allen Fällen den heutigen Anforderungen genügen, insbesondere in Bezug auf die Wasch- und Schweissechtheiten. Es besteht daher ein Bedarf nach neuen Farbstoffen, welche insbesondere gute Waschechtheitseigenschaften zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Farbstoffe die oben angegebenen Kriterien weitgehend erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Dispersionsfarbstoffe, die sehr wasch- und schweissechte Färbungen ergeben, und zudem sowohl im Auszieh- und Thermosolverfahren als auch im Textildruck ein gutes Aufbauvermögen besitzen. Die Farbstoffe sind auch für den Ätzdruck geeignet.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe entsprechen der Formel



worin  $R_1$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $-C_nH_{2n}-(OCH_2CH_2)_m-OR_3$  steht, wobei  $n$  eine Zahl von 2 bis 8,  $m$  eine Zahl von 0 bis 4 und  $R_3$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl oder  $C_6$ - $C_{24}$ -Aralkyl ist,  $R_2$  Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl bedeutet,  $X$  Halogen darstellt und  $Y$  Wasserstoff, Chlor oder Brom ist.

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl als R<sub>1</sub> oder R<sub>3</sub> kann beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl sein.

C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Arylgruppen als R<sub>3</sub> sind zum Beispiel Phenyl, Toly, Mesityl, Isytl, Naphthyl und Anthryl.

Geeignete C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aralkylgruppen sind beispielsweise Benzyl und 2-Phenylethyl.

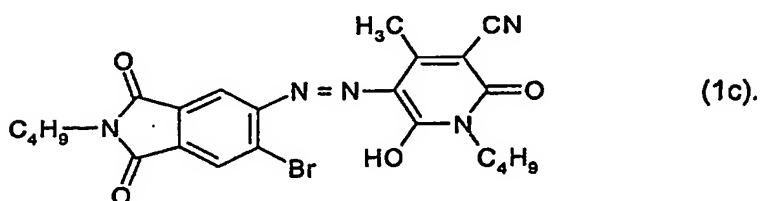
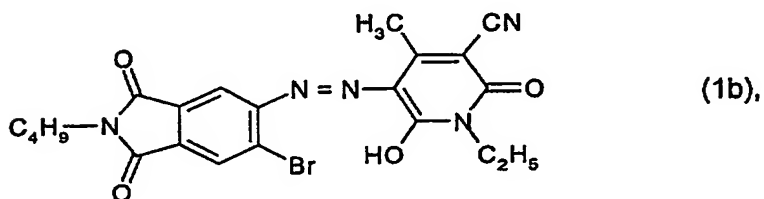
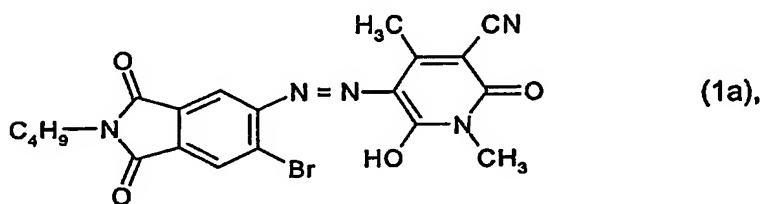
Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (1), worin R<sub>1</sub> Methyl, Ethyl oder n-Butyl bedeutet.

R<sub>2</sub> ist vorzugsweise n-Butyl.

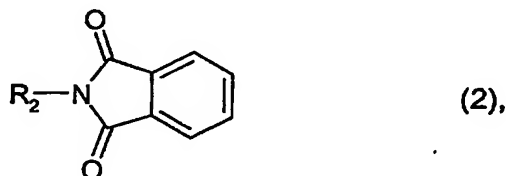
Halogen als X ist Fluor, Chlor oder vorzugsweise Brom.

Y ist bevorzugt Wasserstoff.

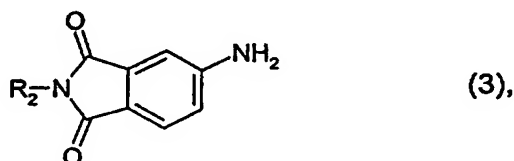
Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formeln (1a), (1b) und (1c)



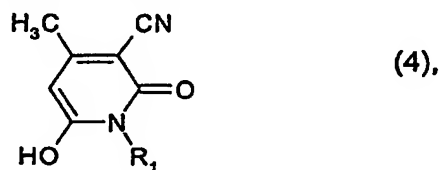
Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt das Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1) dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Phthalimid der Formel



worin  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung hat, in saurem Bereich nitriert, wie z.B. auf der Seite 459 in Organic Synthesis, Collective Volume 2, (a Revised Edition of Annual Volumes X-XIX), J.Wiley & Sons, beschrieben, die resultierende Nitroverbindung anschließend z.B. gemäß einer in Journal of Organic Chemistry 32 (1967) auf Seite 1923, Absatz 3 angegebenen Methode alkyliert und z.B. nach einer in Bull. Soc. Chim. de France 1957 auf der Seite 569 beschriebenen reduktiven Behandlung in ein Zwischenprodukt der Formel



überführt, das Zwischenprodukt der Formel (3) in saurem Milieu halogeniert, und anschließend diazotiert und auf eine Pyridon-Verbindung der Formel (4) koppelt



worin  $R_1$  die oben angegebene Bedeutung hat.

Die Halogenierung wird z.B. so ausgeführt, dass man die Verbindung der Formel (3) zuerst in Essigsäure mit Natriumacetat, und anschließend in gleichem Milieu mit Brom zu der entsprechenden Monobromverbindung umsetzt.

Die Diazotierung erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in saurem, z.B. salzsaurem oder schwefelsaurem, wässrigem Medium. Die Diazotierung kann aber auch mit anderen Diazotierungsmitteln, z.B. mit Nitrosylschwefelsäure ausgeführt

werden. Bei der Diazotierung kann eine zusätzliche Säure im Reaktionsmedium anwesend sein, z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Propionsäure und Essigsäure. Zweckmäßig wird die Diazotierung bei Temperaturen von -10 bis 30°C, z.B. von -10°C bis Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Kupplung der diazotierten Verbindung auf die Kupplungskomponente der Formel (4) erfolgt ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise in saurem, wässrigem oder wässrig-organischem Medium, vorteilhaft bei Temperaturen von -10 bis 30°C, insbesondere unter 10°C. Als Säuren verwendet man z.B. Salzsäure, Essigsäure, Propionsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Die Diazokomponenten und die Kupplungskomponenten der Formel (4) sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen Farbstoffmischungen, enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Azofarbstoffe der Formel (1), dar.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Azofarbstoffe der Formel (1) können beispielsweise durch einfaches Mischen der Einzelfarbstoffe hergestellt werden.

Die Menge der einzelnen Farbstoffe in den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen kann in einem breiten Bereich variieren von z.B. 95: 5 bis zu 5:95 Gewichtsteilen, insbesondere von 70:30 bis zu 30:70 Gewichtsteilen, vor allem von 55:45 bis zu 45:55 Gewichtsteilen der einzelnen Farbstoffe in einer zwei erfindungsgemäße Azofarbstoffe enthaltenden Farbstoffmischung.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen können zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, verwendet werden. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Fasermaterialien enthalten, können ebenfalls mit Hilfe der erfindungsgemäßen Farbstoffe oder Farbstoffmischungen gefärbt oder bedruckt werden.

Als halbsynthetische Fasermaterialien kommen vor allem Cellulose 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Acetat und Celluloseetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Fasermaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. solchen aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid- oder Polyamid-Basis.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen auf die Fasermaterialien erfolgt nach bekannten Färbeverfahren. Beispielsweise färbt man Polyesterfasermaterialien im Ausziehverfahren aus wässriger Dispersion in Gegenwart von üblichen anionischen oder nicht-ionischen Dispergiernmitteln und gegebenenfalls üblichen Quellmitteln (Carrier) bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C. Cellulose-2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-acetat färbt man vorzugsweise zwischen 65 bis 85°C und Celluloseetriacetat bei Temperaturen zwischen 65 und 115°C.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen färben im Färbebad gleichzeitig anwesende Wolle und Baumwolle nicht oder nur wenig an (sehr gute Reserve), so dass sie auch gut zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester/Cellulosefaser-Mischgeweben verwendet werden können.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben nach dem Thermosol-Verfahren, im Ausziehverfahren und für Druckverfahren.

Die genannten Fasermaterialien können dabei in den verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Faden oder Vlies, als Gewebe oder Gewirke.

Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Farbstoffe oder Farbstoffmischungen vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat zu überführen. Hierzu wird der Farbstoff vermahlen, so dass seine Teilchengröße im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiernmitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete

Farbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser Druckpasten und Färbebäder herstellen.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginat, British-Gummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymere oder Polyvinylalkohole.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen verleihen den genannten Materialien, vor allem den Polyestermaterialien, egale Farbtöne von sehr guten Gebrauchsechtheiten, wie vor allem guter Lichtechtheit, Thermofixier-, Plissier-, Chlor- und Nassechtheit wie Wasser-, Schweiss- und Waschechtheit; die Ausfärbungen sind ferner gekennzeichnet durch sehr gute Reibechtheit. Besonders hervorzuheben sind die guten Schweiss- und insbesondere Waschechtheiten der erhaltenen Färbungen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen können auch gut verwendet werden zur Herstellung von Mischnuancen zusammen mit anderen Farbstoffen.

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen auch gut zum Färben von hydrophoben Fasermaterialien aus überkritischem  $\text{CO}_2$ .

Die vorstehend genannte Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen stellt ebenso einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar wie ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien, welches darin besteht, einen erfindungsgemäßen Farbstoff auf die genannten Materialien aufzubringen oder ihn in diese einzuarbeiten. Die genannten hydrophoben Fasermaterialien sind vorzugsweise textile Polyestermaterialien. Weitere Substrate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren behandelt werden können, sowie bevorzugte Verfahrensbedingungen sind vorstehend bei der näheren Erläuterung der Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe zu finden.



Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die durch das genannte Verfahren gefärbten bzw. bedruckten hydrophoben Fasermaterialien, vorzugsweise Polyester-Textilmaterialien. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich außerdem für moderne Aufzeichnungsverfahren, wie z.B. Thermotransfer-Printing.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

### I. Herstellungsbeispiele

#### Beispiel I.1:

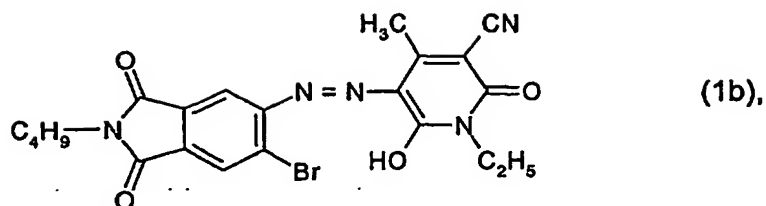
##### A. Diazotierung

In einer Laborreaktionsapparatur werden 5 ml 96%-Schwefelsäure vorgelegt. Unter Rühren werden 2,7 ml Eiswasser langsam zugetropft, so dass die Innentemperatur 25-30 °C beträgt. Anschließend werden innerhalb von 20 Minuten 3,0 g 4-Amino-5-brom-N-butylphthalimid eingetragen. Die so erhaltene Suspension wird 10 Minuten bei einer Innentemperatur von 25-30 °C verrührt. Anschließend werden innerhalb von 15 Minuten 1,75 ml 40%-Nitrosylschwefelsäure bei einer Innentemperatur von 20-25 °C zugetropft und 2 Stunden bei dieser Temperatur verrührt.

##### B. Kupplung

In einer Laborreaktionsapparatur mit pH-Meter wird eine Lösung von 3 Tropfen Surfynol 104 E (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol) in 150 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren werden 1,8 g 1-Ethyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon eingetragen. Anschließend werden 3 ml 10%-NaOH zugegeben (pH = 10-12). Die so erhaltene Lösung wird auf 10 °C gekühlt, und die Lösung des Diazoniumsalzes wird in ca. 30 Minuten zugetropft, so dass die Innentemperatur 10-15 °C beträgt. Dabei wird der pH-Wert durch Zutropfen von 70 ml 10%-NaOH auf 2-3 gehalten. Die so erhaltene gelbe Suspension wird 1 Stunde bei 10-15 °C gerührt. Der Feststoff wird abgenutscht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Es werden 4,7 g (86 % d. Th.) der Verbindung der Formel



erhalten.

Schmelzpunkt: > 150 °C

Aspekt: gelb-grün

Analog zu Beispiel I.1 können die folgenden Farbstoffe hergestellt werden, welche ebenfalls zum Färben von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien geeignet sind (Tabelle 1):

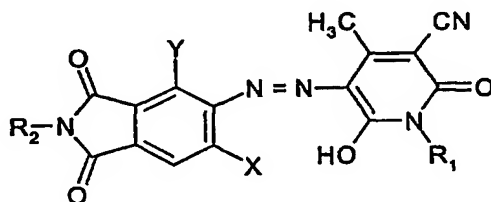














Tabelle 1:

X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Br	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>

X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Br	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O— 	CH <sub>3</sub>
Br	H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O— 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O— 	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O— 	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

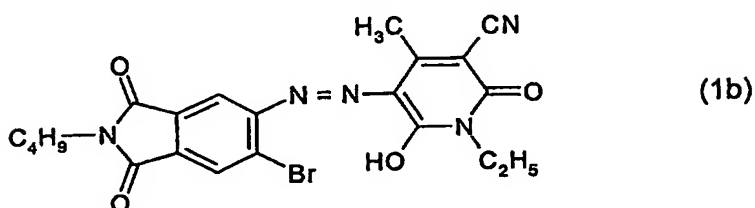
X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Br	H	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Br	H	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Br	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	Br	CH <sub>3</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Br	Br	CH <sub>3</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Br	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Br	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Br	Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Br	Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Br	Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Br	Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Br	Br	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	CH <sub>3</sub>
Br	Br	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	Br	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- 	CH <sub>3</sub>
Br	Br	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Br	Br	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- 	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Br	Br	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- 	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Br	Br	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- 	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
Br	Br	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- 	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

## II. Applikationsbeispiele

### Beispiel II.1:

1 Gewichtsteil des Farbstoffes der Formel



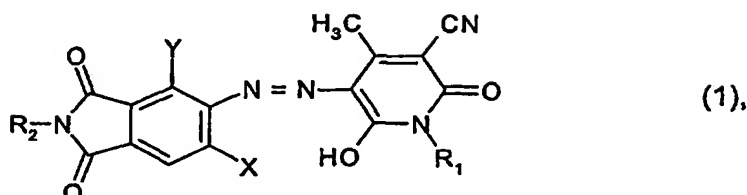
wird zusammen mit 17 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Dispergators vom Typ Dinaphthylmethandisulfonat in einer Sandmühle gemahlen und in eine 5%-ige wässrige Dispersion überführt.

Mit dieser Formulierung wird im Hochtemperatur-Ausziehverfahren bei 130°C eine 1%-ige Färbung (bezogen auf Farbstoff und Substrat) auf Polyestergewebe erstellt und reduktiv gereinigt. Die so erzielte violette Färbung weist sehr gute Gebrauchsechtheiten, insbesondere eine ausgezeichnete Waschechtheit auf.

Diesselden guten Echtheiten lassen sich erzielen, wenn Polyestergewebe im Thermosolverfahren gefärbt wird (10g/l Farbstoff, Flottenaufnahme 50%, Fixiertemperatur 210°C).

Patentansprüche:

1. Farbstoff der Formel



worin  $R_1$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $-C_nH_{2n}-(OCH_2CH_2)_m-OR_3$  steht, wobei  $n$  eine Zahl von 2 bis 8,  $m$  eine Zahl von 0 bis 4 und  $R_3$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl oder  $C_6$ - $C_{24}$ -Aralkyl ist,  $R_2$  Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl bedeutet,  $X$  Halogen darstellt und  $Y$  Wasserstoff, Chlor oder Brom ist.

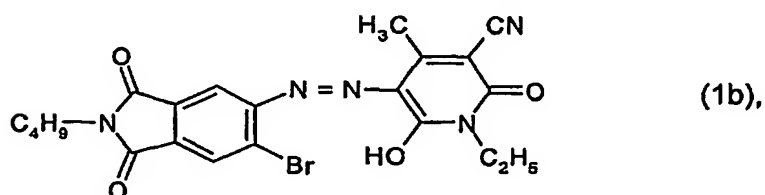
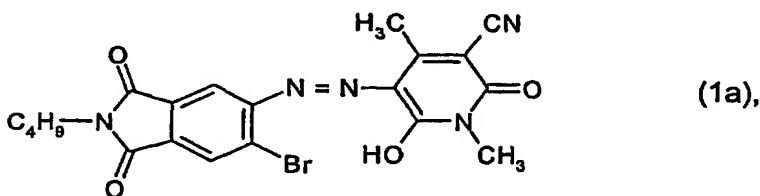
2. Farbstoff der Formel (1) nach Anspruch 1, worin  $R_1$  Methyl, Ethyl oder n-Butyl bedeutet.

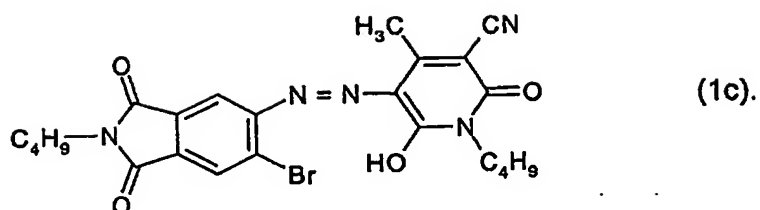
3. Farbstoff der Formel (1) nach Anspruch 1 oder 2, worin  $R_2$  n-Butyl bedeutet.

4. Farbstoff der Formel (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin  $X$  Brom ist.

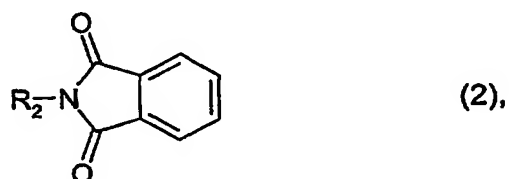
5. Farbstoff der Formel (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin  $Y$  Wasserstoff darstellt.

6. Farbstoff der Formel (1a), (1b) oder (1c)

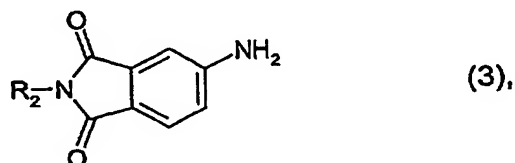




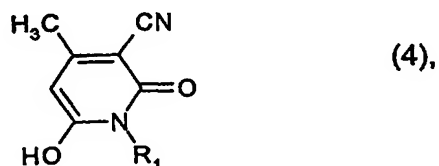
7. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phthalimid der Formel



worin  $R_2$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, in saurem Bereich nitriert, die resultierende Nitroverbindung anschließend alkyliert und mittels einer reduktiven Behandlung in ein Zwischenprodukt der Formel



überführt, das Zwischenprodukt der Formel (3) in saurem Milieu halogeniert, und anschließend diazotiert und auf eine Pyridon-Verbindung der Formel (4) koppelt



worin  $R_1$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

8. Farbstoffmischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Farbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1.

9. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der



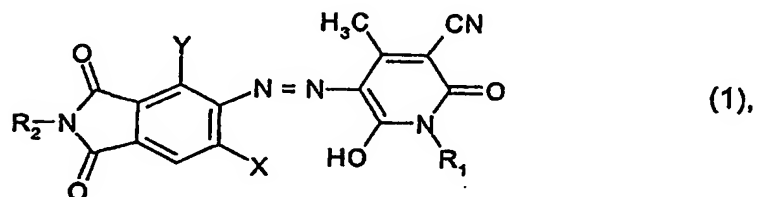
Formel (1) gemäß Anspruch 1 oder eine Farbstoffmischung gemäß Anspruch 8 auf die genannten Materialien aufbringt oder sie in diese einarbeitet.

10. Verwendung der Farbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

11. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9 gefärbten oder bedruckten halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der Formel



worin  $R_1$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $-C_nH_{2n}-(OCH_2CH_2)_m-OR_3$  steht, wobei  $n$  eine Zahl von 2 bis 8,  $m$  eine Zahl von 0 bis 4 und  $R_3$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl oder  $C_6$ - $C_{24}$ -Aralkyl ist,  $R_2$  Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl bedeutet,  $X$  Halogen darstellt und  $Y$  Wasserstoff, Chlor oder Brom ist, sowie das Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

PCT/EP2003/050956

